

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Гаджиева Тимура Мажлумовича
«СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК CuInSe_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ
БРИДЖМЕНА И ДВУХЗОННОЙ СЕЛЕНИЗАЦИИ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 01.04.07 –
Физика конденсированного состояния

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита CuInSe_2 вызывают особый интерес исследователей с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в солнечных элементах.

Этот интерес обусловлен следующими причинами: оптимальная оптическая ширина запрещенной зоны CuInSe_2 , рекордная поглощательная способность солнечного излучения среди исследованных прямозонных полупроводников, высокие значения КПД структур на основе CuInSe_2 , высокая стабильность электрофизических характеристик, возможность изготовления на гибкой подложке и низкая себестоимость.

Причинами, ограничивающими применимость CuInSe_2 – технологий, являются отсутствие достоверной информации об электронной структуре и физике дефектов, а также недостаток экспериментальных данных из-за ограниченности экспериментальных методик для характеристики материала.

Механизмы автолегирования и природа дефектов точно не установлены (изменение элементного состава соединений CuInSe_2 приводит к изменению концентрации носителей заряда и возникновению ряда собственных дефектов). В связи с вышеизложенным, тема представленной диссертационной работы является актуальной как с научной, так и с практической точки зрения.

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы.

Во введении показана актуальность темы диссертации. Сформулирована цель и задачи диссертации, перечислены и показаны обоснованность и

достоверность полученных результатов. Приведены положения, выносимые на защиту, кратко описано содержание разделов диссертации.

В первой главе приведен обзор научной литературы, описывающий современное состояние исследуемой области, представлены литературные данные об особенностях кристаллической и зонной структуры полупроводникового соединения CuInSe_2 , диаграммы состояния бинарных соединений Cu-In , Cu-Se , In-Se и системы Cu-In-Se , рассмотрены основные методы выращивания кристаллов и получения пленок CuInSe_2 . Рассмотрены основные результаты исследований морфологии, химического, структурного анализа, электрофизических и фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Показано, что на момент постановки задачи настоящей работы кристаллы CuInSe_2 синтезировали методом Бриджмена. Наблюдался разброс основных технологических параметров роста кристалла, таких как температура горячей зоны и высокий градиент температуры в зоне кристаллизации. Получались слитки CuInSe_2 невысокого качества с раковинами и трещинами, треугольными гранями роста в теле кристалла. Их наличие объяснялось фазовыми превращениями в процессе синтеза материала.

Несмотря на большое количество работ по получению пленок CuInSe_2 технологические аспекты синтеза методом селенизации не развиты. Это касается в первую очередь недостаточной информации о температурных областях селенизации. Не проведены систематические исследования механизмов роста пленок и их зависимости от температуры селенизации и концентрации халькогена.

Отсутствует достоверная информация о связи типа проводимости кристаллов и пленок CuInSe_2 с условиями технологических процессов, с концентрацией халькогена и соотношениями металлических компонент. С предысторией образцов кристаллов и пленок CuInSe_2 связан разброс экспериментальных данных исследований электропроводности и подвижности носителей заряда. Наблюдается разброс основных фотоэлектрических

параметров, неоднозначны данные об установлении связи смещения длинноволнового края поглощения в область энергий фотонов $h\nu < E_g$ с механизмами образования дефектов.

На основании анализа работ, выполненных по проблемам получения кристаллов и пленок CuInSe_2 , исследований морфологии, химического и рентгеноструктурного анализа, электрофизических и фотоэлектрических свойств, определены следующие направления исследований:

- разработка технологического процесса, физических и технологических условий выращивания кристаллов CuInSe_2 трехзонным методом Бриджмена;
- разработка технологического процесса получения пленок CuInSe_2 методом селенизации Cu/In металлических предшественников с использованием газа - носителя (N_2) реакционной компоненты (Se);
- исследование зависимости морфологии, химического состава и структуры кристаллов от концентрации халькогена;
- определение областей температур селенизации и закономерностей кристаллизации пленок CuInSe_2 ;
- исследование температурных зависимостей электропроводности, подвижности носителей заряда, спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для выяснения природы и влияния собственных дефектов на параметры кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Перечисленные актуальные направления позволили сформулировать цели и задачи настоящего исследования, изложенные во введении.

Во второй главе описываются установки и технологические условия роста кристаллов CuInSe_2 трехзонным методом Бриджмена и получения пленок CuInSe_2 методом двухэтапной селенизации.

В третьей главе приведены основные результаты исследований морфологии, химического состава, структуры кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Исследования морфологии и структуры синтезированных объемных кристаллов и пленок CuInSe_2 показали:

- при оптимизированных условиях выращивания трехзонным методом Бриджмена формируются однородные, однофазные, совершенные кристаллы CuInSe_2 ;
- рост пленок CuInSe_2 реализуется по механизму Странски-Крастанова, включающий в себя образование центров селенизации, представляющих из себя микроскопические соединения селенидов меди и индия, коалесценцию таких центров в зерна и росту зерен. При температуре селенизации 400°C происходит слияние всех зерен.
- пленки CuInSe_2 полученные при $T_{\text{сел}} = 400^\circ\text{C}$ являются поликристаллическими, ориентированными пленками стехиометрического состава.

В четвертой главе представлены результаты исследований электрофизических свойств кристаллов и пленок CuInSe_2 .

Выявлено, что для кристалла CuInSe_2 , выращенного с загрузкой стехиометрического состава, и для пленки, полученной при температуре селенизации $T_{\text{сел}} = 400^\circ\text{C}$, знак термоэдс при комнатной температуре положителен, а для кристалла CuInSe_2 , выращенного с загрузкой состава с недостатком селена, и для пленок, полученных при температурах селенизации $T_{\text{сел}} = 360^\circ\text{C}$ и 380°C , знак термоэдс при комнатной температуре отрицателен.

Вычислены энергии активации темновой проводимости, как для монокристаллов, так и для пленок CuInSe_2 .

Показано, что подвижность носителей заряда при комнатной температуре в кристалле n-типа проводимости в 2,5 раза выше, чем подвижность дырок. Максимальные значения подвижности $\mu_n = 260 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_p = 120 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ наблюдаются при температурах $T_n = 120 \text{ К}$ и $T_p = 150 \text{ К}$, ниже и выше которых наблюдаются участки с уменьшением значений подвижности. Значения подвижности при комнатной температуре всех исследованных пленочных образцов меньше, чем в объемных кристаллах CuInSe_2 и достигают максимума $16 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в образцах, полученных при температуре селенизации равной 400°C .

Выявлено, что вольтамперные характеристики (ВАХ) структур In/кристалл p-CuInSe₂ и In/p – пленка CuInSe₂ при T=300K имеют диодный тип.

В пятой главе представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств кристаллов и пленок CuInSe₂.

К наиболее значимым можно отнести следующие научные результаты:

- с увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0,95$ эВ фототок проводимости и короткого замыкания в поверхностно-барьерных структурах In/кристалл-p-CuInSe₂ резко возрастает по экспоненциальному закону, который завершается вблизи $h\nu \approx 1,01-1,03$ эВ. С увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0,95$ эВ фототок резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризующемуся крутизной $S \approx 50$ эВ⁻¹;
- ширина запрещенной зоны при T = 100 K, для структуры In/кристалл p-CuInSe₂ составляет величину $\Delta E_g = 0,97$ эВ;
- на спектральных зависимостях фотопроводимости и фотоэдс контакта In/пленка CuInSe₂ обнаруживает четкую коротковолновую границу $h\nu < 0,9$ эВ, что отвечает значению ширины запрещенной зоны материала;
- с увеличением энергии фотонов при $h\nu > 0,85$ эВ фототок проводимости и короткого замыкания резко возрастает по экспоненциальному закону, характеризующемуся крутизной $S \approx 30$ эВ⁻¹, который заканчивается при $h\nu \approx 1,05$ эВ;
- максимумы спектральных зависимостей фотопроводимости и фотоэдс для пленок p-типа наблюдаются при $h\nu \approx 1,05$ эВ, которые близки с максимумами спектральных зависимостей для кристалла.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений так как достигнута проведением комплексных исследований по апробированным методикам с использованием современных установок и сравнительным анализом полученных результатов с данными других исследователей, а также сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими оценками.

Материалы диссертации докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам диссертационного исследования

опубликовано 17 работ, 4 из них входят в перечень ВАК, также получены два патента на изобретение.

Автореферат диссертации в полной мере отражает ее содержание.

К недостаткам представленной работы можно отнести:

1. Не представлены результаты измерения вольт-фарадных характеристик контакта металл-полупроводник, которые могли бы дополнить имеющиеся исследования электрофизических свойств.
2. Не получен опытный образец фотоэлемента в приборном исполнении.
3. Желательно было бы провести исследования фотолюминесцентных свойств.

Однако, высказанные замечания не умаляют достоинства представленной работы.

Считаю, что диссертационная работа выполнена на высоком научно-методическом уровне и соответствует требованиям п. п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гаджиев Тимур Мажлумович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Директор Института нанотехнологий в электронике,
спинтронике и фотонике НИЯУ МИФИ,
доктор технических наук, профессор



Каргин Н. И.

Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ»
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31
телефон: +7 (495) 788-5699
e-mail: NIKargin@mephi.ru

Подпись Каргина Н.И.

заверяю:

Подпись удостоверяю
Заместитель начальника отдела
документационного обеспечения
НИЯУ МИФИ



Машаева Татьяна Сергеевна